

A1 417943 760316 CO8F 124/040

417943



15

417943

P.- 55.051

GRD/54/EG

Case CPE 3380

F.e. 9-7-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: <u>CO8F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de BP CHEMICALS INTERNATIONAL LIMITED

entidad británica

establecida en Britannic House, Moor Lane, Londres  
EC2Y 9BU, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE  
HALURO DE VINILO"

(Clase Internacional CO8f)

417943

15



Esta invención se refiere a un procedimiento de polimerización y en particular a un procedimiento de polimerización de haluro de vinilo.

5            Los polímeros de haluro de vinilo se preparan corrientemente por polimerización en suspensión y en emulsión, en cuyos procedimientos el material monómero se dispersa mecánicamente en una fase acuosa con ayuda de un agente dispersante. Los productos se plastifican corrientemente para hacerlos más flexibles para un gran número de aplicaciones de uso final. En la polimerización en suspensión se inicia usualmente la polimerización por medio de un catalizador soluble monómero, mientras que en la polimerización en emulsión se utiliza normalmente un iniciador soluble en agua.

10

15

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de polímeros de haluro de vinilo que comprende polimerizar un monómero que contiene haluro de vinilo dispersado en agua en ausencia sustancial de agente dispersante y en presencia de un iniciador soluble en agua y no más de 50% en peso sobre monómero de un plastificante.

20

El material monómero que contiene haluro de vinilo, para los fines de la presente invención, debería contener al menos 50% en peso de haluro de

25

11.9.73

417943

15



5 vinilo. Compuestos monómeros que se copolimerizan se-  
gún se sabe con haluros de vinilo pueden constituir  
hasta el 50% en peso del material. Ejemplos de ma-  
terial copolimerizable son etileno, propileno, ace-  
tato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vi-  
nilo, y ésteres y ácidos de (met)acrilato cloruro de  
10 vinilideno. El procedimiento de la presente inven-  
ción es particularmente aplicable a la homopolime-  
rización de cloruro de vinilo y a su copolimeriza-  
ción con menos de 20% en peso de otros materiales co-  
polimerizables.

15 La proporción en peso del material mo-  
nómero a la fase acuosa se puede variar ampliamente,  
con tal que esté presente inicialmente suficiente me-  
dio acuoso para formar una fase acuosa continua y pa-  
ra permitir que el material monómero se disperse en  
ella. Convenientemente, la proporción en peso de ma-  
terial monómero a agua está comprendida dentro del  
intervalo que va desde 1:1 a 1:5.

20 Se apreciará que el cloruro de vinilo  
es un gas a la presión atmosférica (punto de ebulli-  
ción  $-14^{\circ}\text{C}$ ), y por tanto el recipiente de polimeri-  
zación tiene que mantenerse a una presión superior  
a la atmosférica con objeto de mantener la mayor par-  
te del cloruro de vinilo en la forma líquida para su  
25

417943



5 polimerización a una temperatura superior a  $-14^{\circ}\text{C}$ .  
Preferiblemente, la totalidad del monómero está presente al iniciarse la polimerización, pero el mismo se puede bombear al reactor continuamente si se desea.

10 La reacción de polimerización se puede llevar a cabo a las temperaturas convencionales utilizadas para la polimerización del cloruro de vinilo y apropiadas para el iniciador seleccionado. Convenientemente se emplea una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde  $45^{\circ}\text{C}$  a  $75^{\circ}\text{C}$ , aun cuando puede emplearse un intervalo más amplio, por ejemplo, hasta  $-25^{\circ}\text{C}$ , cuando se utilizan iniciadores e ingredientes anticongelantes apropiados.  
15 La temperatura de polimerización se puede modificar durante la reacción.

20 Puede usarse cualquier sistema iniciador soluble en agua adecuado en los casos en que el iniciador permanece en la fase acuosa, con inclusión de iniciadores rédox cuando un componente es soluble en agua. Tales iniciadores se utilizan ampliamente en la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo. Son ejemplos persulfato de amonio, de potasio o de sodio, o los denominados sistemas rédox, tales como persulfatos solubles en agua o peróxido de hidró-

25

417943



5 geno con agentes reductores tales como metabisulfito, ditionito, formaldehido-sulfoxilato, iones ferrosos o iones ferrosos más ácido ascórbico. Estos iniciadores pueden utilizarse en cantidades apropiadas para la polimerización en emulsión convencional de haluros de vinilo.

10 El plastificante empleado no es crítico y se puede utilizar cualquiera de los muchos plastificantes que se sabe plastifican los polímeros de haluro de vinilo. Son particularmente adecuados los ésteres de ftalato, sebacato y adipato, por ejemplo, ftalato de dioctilo, sebacato de dioctilo o adipato de dioctilo, ésteres complejos de fosfato y parafinas cloradas. La cantidad de plastificante utilizada en  
15 la presente invención está comprendida preferiblemente dentro del intervalo de 2% a 50% en peso referido a material monómero. Si la cantidad de plastificante es demasiado baja, se produce un ensuciamiento considerable en el reactor, y a niveles que son demasiado altos se forman pastas intratables. Además,  
20 grandes cantidades de ciertos plastificantes, p.ej., los ésteres complejos de fosfato, pueden hacer que el sistema de polimerización forme partículas de emulsión indeseables. Esta tendencia se puede reprimir  
25 por la adición de electrolitos, p.ej., sales tampón,

417943



5 a la fase acuosa. La cantidad real de cualquier plas-  
tificante dado que dará lugar a cualquiera de estos  
efectos indeseables, depende del plastificante y del  
sistema de que se trate, pudiendo encontrarse fácil-  
mente las condiciones limitantes por experimentos pa-  
ra cada caso particular. El plastificante se puede  
añadir en su totalidad inicialmente o en incrementos  
durante la polimerización. Si se añade continuamente  
el monómero, puede ser deseable alimentar juntamente  
10 el monómero y el plastificante.

La agitación de la mezcla de reacción  
se lleva a cabo adecuadamente en niveles apropiados  
para la polimerización en suspensión convencional de  
los monómeros de haluro de vinilo.

15 El procedimiento de la presente inven-  
ción se lleva a cabo en ausencia sustancial de un  
agente dispersante del tipo empleado normalmente en  
la polimerización en suspensión o emulsión acuosa de  
cloruro de vinilo. Así, la estabilidad de la disper-  
sión del monómero que se polimeriza se mantiene al  
parecer por la presencia del plastificante. Cantida-  
des convencionales de los agentes dispersantes cono-  
cidos evitan la formación de un producto en una for-  
ma pulverizada deseable. Se apreciará, sin embargo,  
20 que cantidades muy pequeñas de agente dispersante pue-  
25

11.9.73

417943



den estar presentes en el sistema sin efecto perjudicial y pueden servir para controlar el tamaño de partícula final del producto.

5 La invención se ilustra por los ejemplos y ensayos comparativos que siguen:

Ejemplo 1

10 Se polimerizó cloruro de vinilo en un reactor de 3,78 litros, de acero inoxidable, provisto de agitadores de turbina convencionales. La fórmula fué como sigue:

	<u>Gramos</u>
Cloruro de vinilo	640
15 Persulfato de amonio	1,6
Agua blanda	2800
Ftalato de dioctilo (nombre comercial, Bisoflex 81)	64

20 Se cargaron el persulfato, el agua y el plastificante. Se cerró herméticamente el reactor y se barrió con nitrógeno y se hizo en él el vacío tres veces. Se introdujo a presión el cloruro de vinilo en el reactor, el cual se calentó luego a 50°C con agitación a 300 r.p.m. Al cabo de 7 horas y 55 min., la presión había caído a 4,92 kg/cm<sup>2</sup> manom., lo que  
25 indicaba que la reacción se había completado, y se

417943



enfrió entonces de nuevo el reactor. El producto era un polvo blanco que se centrifugó y se secó como una resina de suspensión convencional.

5 Ejemplo 2

Se produjo una resina por el procedimiento dado en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad del agitador era de 500 r.p.m. La fórmula fué como sigue:

10

	<u>Gramos</u>
Cloruro de vinilo	640
Persulfato de amonio	1,6
Agua blanda	2800
15 Ftalato de dioctilo (Bisoflex 81)	128

15

La reacción se completó en 5 horas y 45 min. El producto era un polvo blanco que se centrifugó y se secó como una resina de suspensión convencional. Se formaron en el reactor aproximadamente 20 gramos de coágulo.

20

Ejemplo 3

Se produjo una resina por el procedimiento dado en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad del

25

11.9.73

417943



agitador fué de 500 r.p.m. La fórmula fué como sigue:

		<u>Gramos</u>
	Cloruro de vinilo	640
5	Persulfato de amonio	1,6
	Agua blanda	2800
	Ftalato de dioctilo (Bisoflex 81)	192

La reacción se completó en 5 horas y 30 minutos, y el producto se centrifugó y se secó para dar un polvo blanco.

Ejemplo 4

Se produjo una resina por el procedimiento dado en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad del agitador fué de 500 r.p.m. La fórmula fué como sigue:

		<u>Gramos</u>
	Cloruro de vinilo	1280
20	Persulfato de amonio	3,2
	Agua blanda	1600
	Ftalato de dioctilo (Bisoflex 81)	512

La reacción se completó en 8 horas, y el producto se centrifugó y se secó para dar un polvo que contenía un pequeño número de terrones.

11.9.73

417943



Ensayo Comparativo 1

Se produjo una resina por el procedimiento dado en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad del agitador fué de 500 r.p.m. La fórmula fué como sigue:

5

	<u>Gramos</u>
Cloruro de vinilo	640
Persulfato de amonio	1,6
Agua blanda	2800

10

La reacción se completó en 8 horas. La mayor parte del polímero (más del 75%) estaba presente como coágulo en el reactor. Esto demostró que la presencia de plastificante era necesaria para la marcha satisfactoria del procedimiento.

15

Los polvos producidos a partir de los Ejemplos 1 a 4 se mezclaron en mezclador de caucho durante 10 minutos a 160/140°C con 1,5 partes del estabilizador de estaño Mellite 31. Las hojas laminadas se compararon con muestras testigo producidas a partir de resina de suspensión comercial (peso molecular medio por viscosidad, 68.000) con los aditivos equivalentes. Los materiales correspondientes a los Ejemplos 1 y 2 eran mucho más transparentes y brillantes que sus equivalentes convencionales.

25

Las hojas laminadas se moldearon luego

417943



por compresión y se midió su módulo de flexión a 22°C de acuerdo con las Normas ASTM, parte 27, D 790:

10.11.1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Dichos resultados muestran que los materiales experimentales son considerablemente más flexibles que sus equivalentes convencionales.

Tabla 1

Valores del Módulo de Flexión del Producto de los Ejemplos 1 a 4 Comparado con PCV de Suspensión Típico que Contiene Cantidades Equivalentes de Plastificante

Ejemplo Núm.	Ftalato de dioctilo	Módulo de Flexión (MN/m <sup>2</sup> )	
		Experimental	Convencional
1	10	1056	1285
2	20	136	758
3	30	16	75
4	40	6	16

417943



5 Se determinaron los pesos moleculares medios por viscosidad de las resinas producidas en los Ejemplos 1 a 4 y en el Ensayo 1, en tetrahidrofurano a 25°C. Se realizaron determinaciones análogas sobre la resina en suspensión convencional que contenía la cantidad equivalente de plastificantes. Los pesos moleculares se calcularon por medio de la ecuación:

$$\eta = 5,32 \times 10^{-4} M^{0,672}$$

10 en la cual  $\eta$  es la viscosidad inherente de la solución y  $M$  es el peso molecular. La ecuación no es aplicable estrictamente a mezclas de PCV con plastificante, pero los resultados deben ser comparables para los materiales experimentales y sus equivalentes convencionales.

15

Los resultados se presentan en la Tabla 2. Se puede ver que los pesos moleculares de los materiales experimentales eran por lo general mucho más altos que los de los equivalentes convencionales. La comparación de las Tablas 1 y 2 muestra claramente que se puede obtener una flexibilidad comparable con un peso molecular mucho mayor en los materiales experimentales que en los materiales convencionales, es decir, que se necesita menos plastificante para producir una flexibilidad dada con los polímeros de

20

25

417943



la presente invención.

Tabla 2

Valores del Peso Molecular Medio por Viscosidad

5 Aparente de los Ejemplos 1 a 5 comparados con PCV de  
Suspensión Típico

	Núms. de Ejemplo	Porcentaje de Dióxido de Titano en la Fórmula	Materiales Experimentales	Materiales Convencionales Equivalentes
10	Ensayo Comparativo 1	0	88.000	68.000
	Ejemplo 1	10	87.000	54.000
		20	76.000	46.000
15		30	53.000	No disponible
		40	45.000	43.000

Ensayo Comparativo 2

20 Se llevó a cabo una polimerización como en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad de agitación fué de 500 r.p.m. La fórmula fué como sigue:

11.9.73

417943



	<u>Gramos</u>
Cloruro de vinilo	1645
Persulfato de amonio	4,8
Agua blanda	600
5 Ftalato de dioctilo (Bisoflex 81)	1150

El producto era una pasta que no se separaba fácilmente en fase acuosa y fase de resina.

### Ensayo Comparativo 3

10

Se llevó a cabo una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió poli(alcohol vinílico) (un agente dispersante convencional para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo) con el agua y no estaba presente plastificante alguno. La mezcla se agitó a 500 r.p.m. La fórmula fue como sigue:

	<u>Gramos</u>
Cloruro de vinilo	640
20 Persulfato de amonio	1,6
Agua blanda	2800
Poli(alcohol vinílico) (alcotex 88/10)	1,6

El producto se coaguló en el reactor.

11.9.73

417943



Ensayo Comparativo 4

5 Se llevó a cabo una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que se añadió también poli(alcohol vinílico) como agente de suspensión. La fórmula fué como sigue:

	<u>Gramos</u>
Cloruro de vinilo	640
Persulfato de amonio	1,6
10 Agua blanda	2800
Ftalato de dioctilo (Bisoflex 81)	128
Poli(alcohol vinílico) (Alcotex 88/10)	1,6

15 El producto era un polvo blanco. Se formaron en el reactor aproximadamente 85 g de coágulo. Esta cantidad es menor que en el Ensayo 3, lo cual demostró que la presencia de plastificante reducía la cantidad de coágulo. Sin embargo, era mucho mayor que en el Ejemplo 2, lo que demostraba que la presencia del agente de suspensión tenía un efecto perjudicial.

20

Ensayo Comparativo 5

25 Se repitió el Ejemplo 2 utilizando un iniciador soluble en aceite en lugar de persulfato.

417943



La fórmula fué como sigue:

	<u>Gramos</u>
	Cloruro de vinilo 640
	Agua blanda 2800
5	Azodiisobutironitrilo (Genitron AZDN) 0,64
	Ftalato de dioctilo (Bisoflex 81) 128

Se llevó a cabo la polimerización a 60°C con agitación a 700 r.p.m. El producto coaguló en su totalidad en el reactor, como podría esperarse en una polimerización en suspensión convencional sin agente de suspensión alguno.

Ensayo Comparativo 6

15 Se repitió el ensayo 5 con hidroxietilcelulosa presente como agente de suspensión. La fórmula fué como sigue:

	<u>Gramos</u>
	Cloruro de vinilo 640
20	Agua Blanda 2800
	Azodiisobutironitrilo (Genitron AZDN) 0,64
	Hidroxietilcelulosa (Cellosize QP4400L) 0,77
	Ftalato de dioctilo 128

25 La polimerización se llevó a cabo a 60°C con agitación a 700 r.p.m. El reactor se enfrió

11.9.73

417943



cuando la presión descendió en  $2,11 \text{ kg/cm}^2$ . El producto era un polvo blanco en suspensión convencional.

5 Este polvo se mezcló con 1,5 partes de Mellite 31 y se determinó el módulo de flexión como en la Tabla 1. La hoja era blanda y ligeramente pegajosa. El módulo de flexión era  $66 \text{ MN/m}^2$ . Se determinó el peso molecular de la resina como en la Tabla 2, encontrándose un valor de 35,000.

10 Se verá, por una comparación de estos resultados con las Tablas 1 y 2, que la flexibilidad del producto del Ensayo 6 era comparable a la de las resinas producidas con 20-24 partes de ftalato de dioctilo de acuerdo con el procedimiento de la invención. Sin embargo, su peso molecular era mucho  
15 menor que el obtenido aún cuando se utilizaron 40 partes de ftalato de dioctilo en el procedimiento de la invención. La presencia de plastificante había interferido con la polimerización en suspensión convencional para dar un producto de peso molecular bajo.

20

#### Ejemplo 5

Se produjo una resina por el procedimiento dado en el Ejemplo 2, excepto que se empleó Cereclor S45, un hidrocarburo clorado, en sustitución del fta-  
25

11.9.73

417943



lato de dioctilo. La fórmula fué como sigue:

	<u>Gramos</u>
Cloruro de vinilo	640
Persulfato de amonio	1,6
5 Agua destilada	2800
Cereclor S45	128

El producto estaba constituido por 530 g de polvo.

10 Ejemplo 6

Se produjo una resina por el procedimiento dado en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó Reofos 65, fosfato de tritolilo, en lugar de ftalato de dioctilo. La fórmula utilizada fué como sigue:

	<u>Gramos</u>
Cloruro de vinilo	640
Persulfato de amonio	1,6
15 Agua destilada	2800
20 Reofos 65	32

La conversión del monómero fué alta, y el producto era un polvo, produciéndose un ensuciamiento muy escaso del reactor.

25 Ensayo Comparativo 7

Se repitió el Ejemplo 2 en presencia de

11.9.73

417943



15 SET. 1973

0,1% de hidroxipropilmetilcelulosa como agente de suspensión. La fórmula fué como sigue:

	<u>Gramos</u>
	Cloruro de vinilo 640
5	Persulfato de amonio 1,6
	Agua destilada 2800
	Ftalato de dioctilo (Bisoflex 81) 128
	Hidroxipropilmetilcelulosa (Methocel 65HG50) 0,64

10 El producto era una mezcla de látex y una pasta gelatinosa. Este ensayo muestra el efecto perjudicial de la presencia de una cantidad sustancial de agente de suspensión.

15 Los ejemplos y los ensayos diferencian claramente la presente invención de la polimerización en suspensión convencional. El ensayo 3 muestra que no se puede llevar a cabo una polimerización en suspensión convencional con un iniciador que no es soluble en la fase de aceite. Los ensayos 4 y 5 muestran que la ausencia de agente de suspensión y la presencia  
20 del iniciador soluble en agua son ambas necesarias para la invención. El ensayo 6 muestra que la adición de plastificante a una polimerización en suspensión convencional interfiere con la polimerización y reduce notablemente el peso molecular.

25 La presente solicitud que corresponde a

11.9.73

417943



la presentada en Gran Bretaña, el día 18 de Agosto de 1972, bajo el número 38593/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para la producción de polímeros de haluro de vinilo que comprende polimerizar un monómero que contiene haluro de vinilo dispersado en agua en ausencia sustancial de un agente dispersante y en presencia de un iniciador soluble en agua y no más de 50% en peso sobre monómero de un plastificante.

20

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que el monómero es cloruro de vinilo solo o con menos de 20% en peso de otros materiales copolimerizables.

25

11.9.73

- 20 -

C

417943



3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó la reivindicación 2ª en el que la proporción en peso de material monómero a agua está comprendida dentro del intervalo de 1:1 a 1:5.

5 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, cuando se lleva a cabo a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 5°C a 75°C.

10 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el iniciador es persulfato de amonio, de potasio o de sodio, o un sistema rédox que comprende persulfatos solubles en agua o peróxido de hidrógeno con metabisulfito, ditionito, formaldehído-sulfoxilato,  
15 iones ferrosos, o iones ferrosos más ácido ascórbico.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el plastificante es un ftalato, sebacato, adipato o éster complejo de fósforo, o un hidrocarburo clorado.

25 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la cantidad de plastificante utilizada está comprendida dentro del intervalo que va desde 2% a 50%

(



15 SET. 1973

417943

en peso referida al material monómero.

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se lleva a cabo agitación en niveles apropiados a la polimerización en suspensión convencional de monómeros de haluro de vinilo.

9ª.- Un procedimiento para la producción de polímeros de haluro de vinilo.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
P.A.

15 SET. 1973

Alberto de Elguero  
Por poder

11.9.73

JGA.